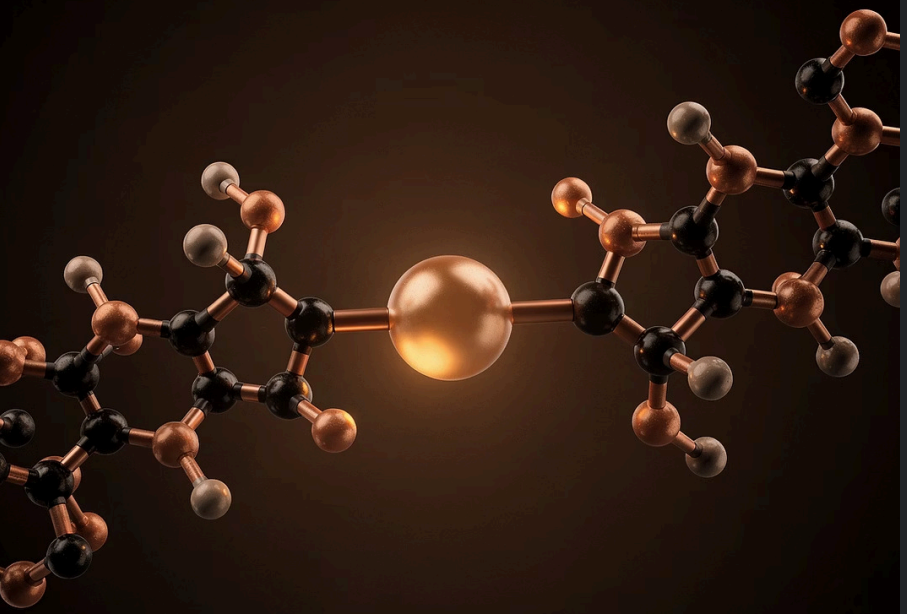
Eterlerin Asidik Parçalanması

Ders Sunumu

TERADİGMA



Eter Nedir?

Oksijen atomu, iki karbon grubu arasında köprü kuracak biçimde tasarlanmış moleküller: **R-O-R'**

Su Yapısından Türetme

Su (H-O-H) yapısındaki her iki hidrojen, karbon zincirleriyle değiştirilmiş gibi düşün

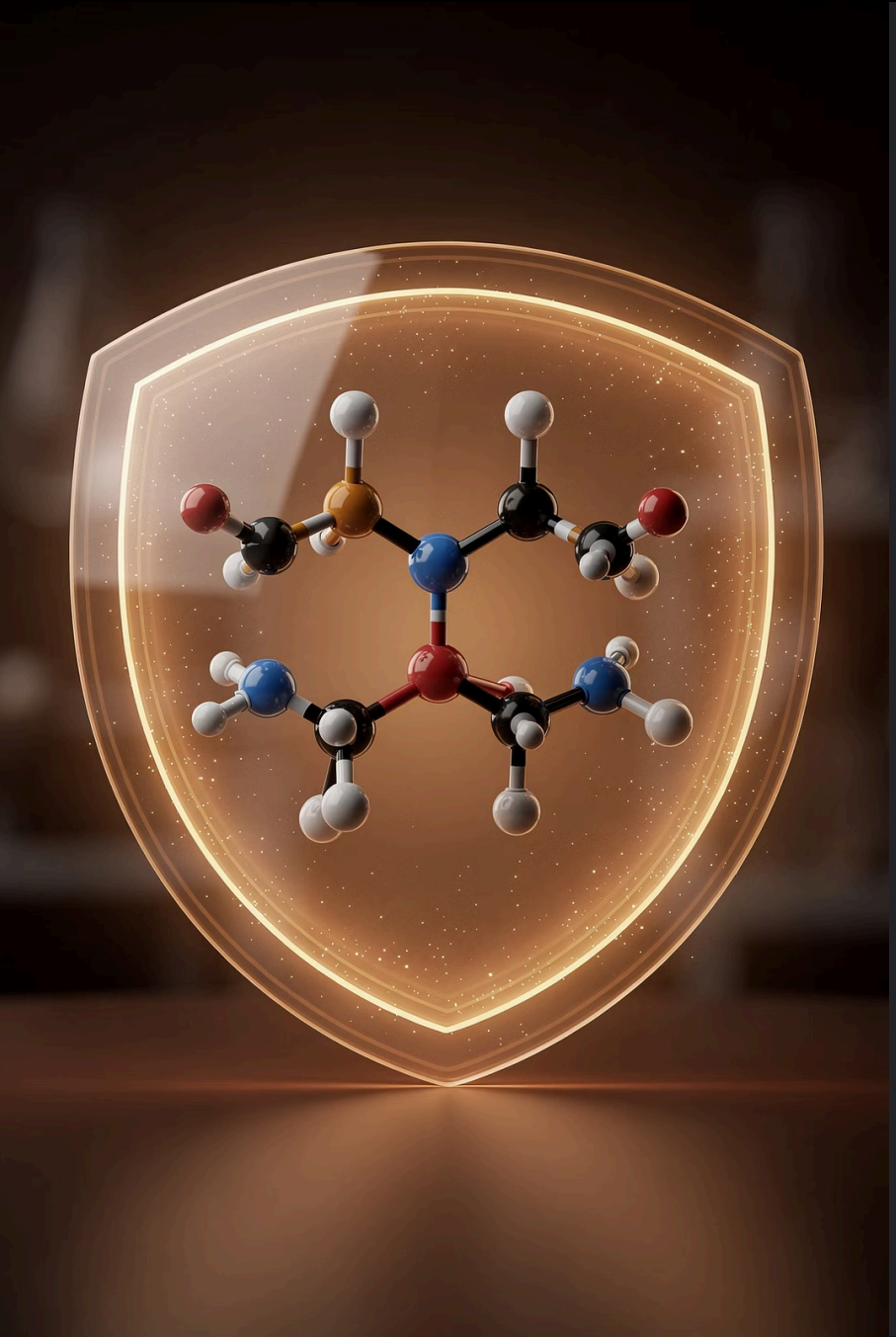
Hidrojen Bağı Yok

Oksijene bağlı hidrojen yok → moleküller birbirine "hidrojen bağı" kuramaz

Düşük Kaynama Noktası

Bu yüzden kaynama noktası, aynı boyuttaki alkollere göre çok düşük

> Peki bir molekülün hidrojen bağı kuramaması neden onu kimyasal açıdan bu denli "sakin" kılar?



Kararlılık Kalkanı

C-O bağı ayrışmak için yaklaşık 360 kJ/mol enerji gerektirir — oda sıcaklığındaki çarpışmalar bu engeli aşamaz

Tepkimesizlik

Bazlara, seyreltik asitlere ve pek çok yükseltgen maddeye karşı tepkimeye girme

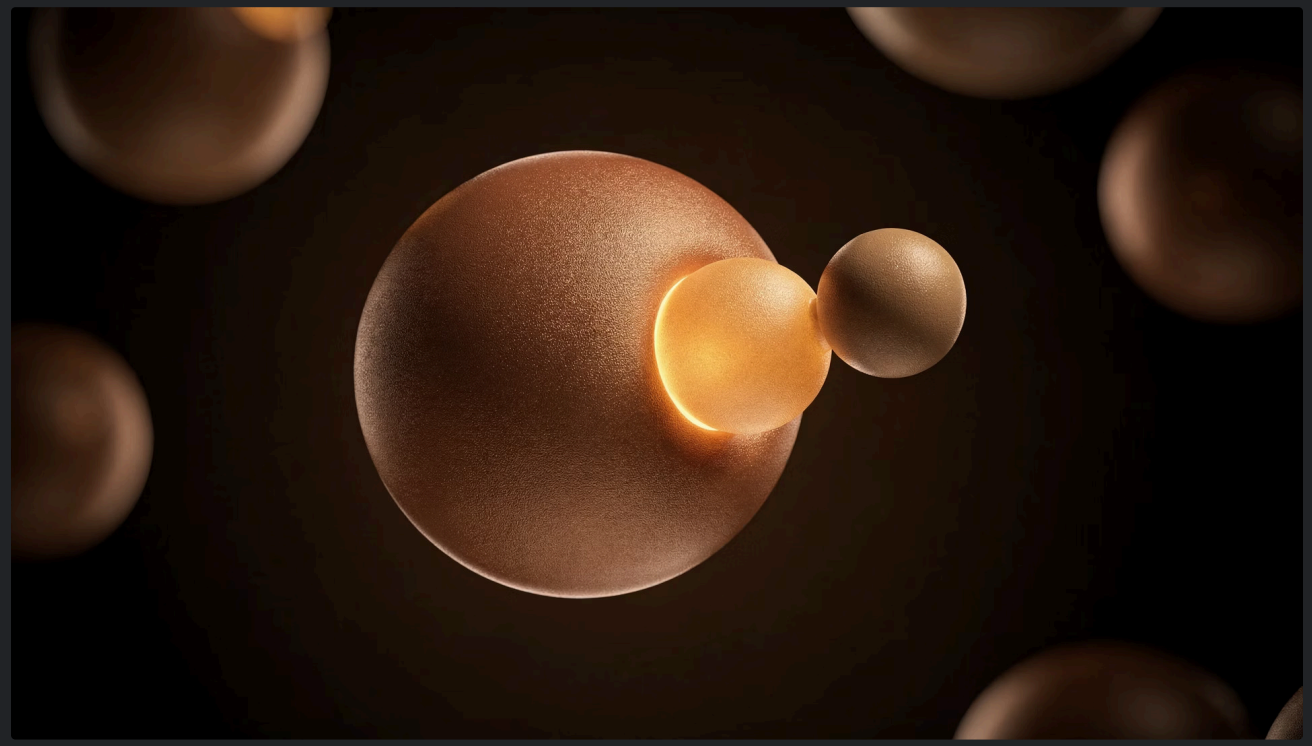
Sahne Zemini

Laboratuvarda başka maddelerin reaksiyonlarını izleyen bir "sahne" gibi kullanılır: zemin hazırlar, kendisi değişmez

Gizli Potansiyel

Fakat oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri, doğru şart oluştuğunda bir protonu kabul edecek biçimde konumlandırılmıştır

Değişimin Başlatıcısı: Protonasyon



Eterin parçalanması kendiliğinden başlamaz; **kuvvetli asit + ısı** zorunludur

Birinci adım: oksijen atomu bir protonu bağlar ve oksonyum iyonu oluşur

Bu adımın iki kritik sonucu vardır:

- Ayrılacak grup, kopmaya izin verilmeyen alkoksit (RO^-) yerine nötr bir alkole (ROH) dönüştürülür
- Karbon atomu elektronce fakirleşir ve dışarıdan gelecek saldırılara açık hale gelir

Hangi Asit, Neden?

Etkinlik sırası: **HI** › **HBr** ›› **HCl** — HF ve zayıf asitler bu tepkimeyi başlatamaz

Güçlü Proton Verici

Oksijeni protonlamaya yetecek kadar güçlü proton verici olmak

Güçlü Nükleofil

Zayıflayan C-O bağını kıracak kadar güçlü nükleofil olmak

Klorür iyonu küçük yarıçapı nedeniyle su molekülleri tarafından sıkıca sarılır ve hedef karbona ulaşamaz. İyodür iyonu büyük yapısı sayesinde bu "su zırhından" sıyrılır. Atomlara yerleştirilen bu boyut farkı, tepkimenin kaderini belirler.

İki Farklı Yol: SN2 ve SNl

Oksonyum iyonu oluştuktan sonra tepkime iki farklı mekanizmadan biriyle ilerler

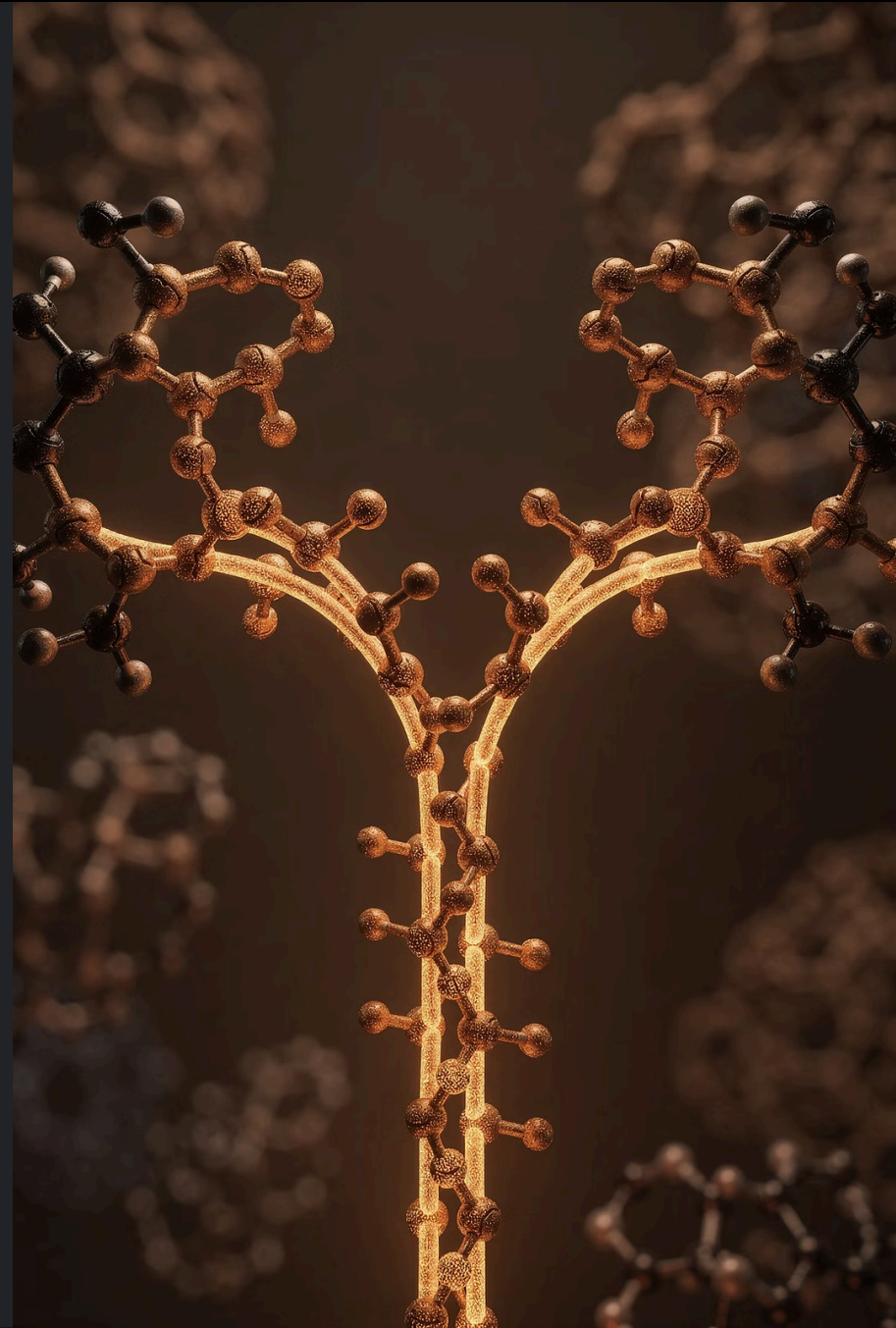
Hangi yolun izleneceğini belirleyen etken: **oksijene bağlı karbon grubunun yapısı**

SN2 Yolu

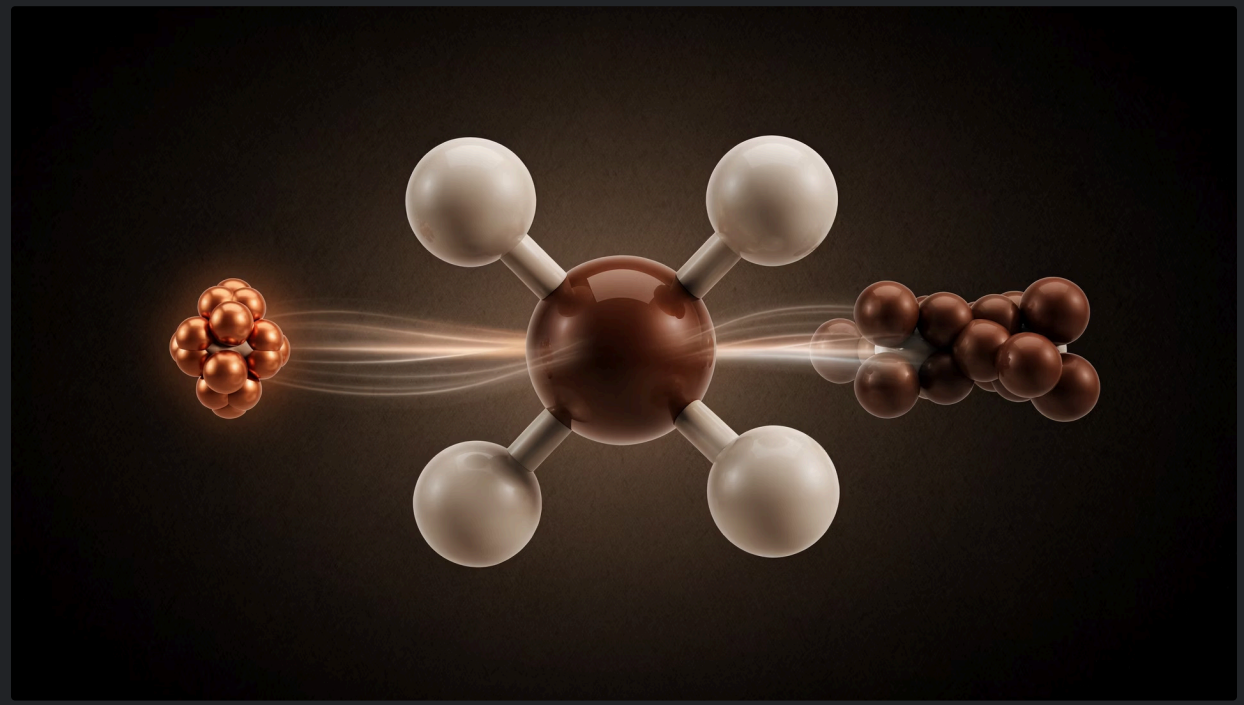
Karbon çevresi tenha (birincil/metil gruplar) → SN2 yolu

SNl Yolu

Karbon çevresi kalabalık (üçüncül/benzilik/alilik gruplar) → SN1 yolu



SN2: Doğrudan Temas



Birincil eterlerde geçerli; nükleofil doğrudan karbona yaklaşır

- Nükleofil (I^-), C-O bağının tam karşı yönünden saldırır; bağın kopması ile yeni bağın kurulması eş zamanlı gerçekleşir
- Karbon atomu bu esnada beş bağa sahipmiş gibi görünen yüksek enerjili geçiş haline girer; geometri şemsiye gibi tersyüz olur (Walden İnversiyonu)
- **Seçicilik:** Nükleofil her zaman sterik engeli en az olan karbonu hedefler — izopropil metil eterde iyodür, izopropil grubunu değil daha küçük metil grubunu seçer

SNl: Önce Kopar, Sonra Birleşir

Üçüncül eterlerde kalabalık çevre doğrudan yaklaşmayı engeller; mekanizma iki ayrı adıma bölünür

Adım l: Kırılma

Adım 2: Karbokatyon

Adım 3: Birleşme

Hız sadece eterin ve asidin konsantrasyonuna bağlıdır; nükleofilin gücü ikincil plandadır

SN1 ve SN2: Karşılaştırma

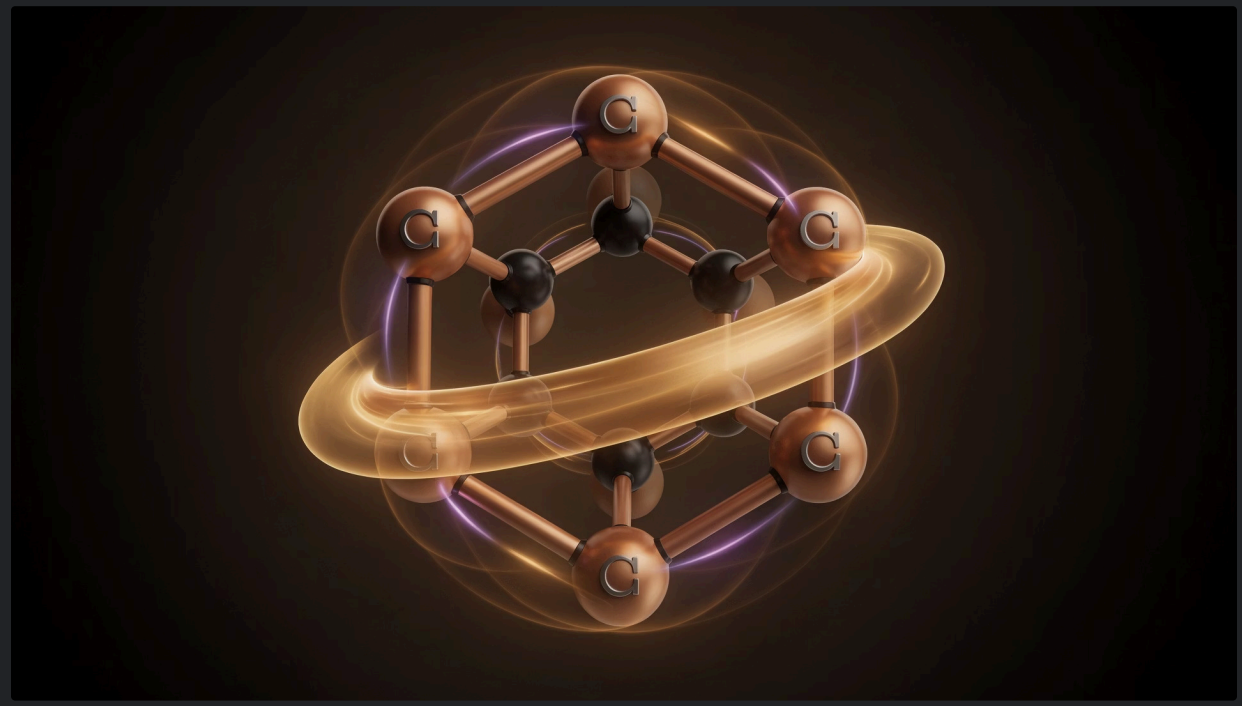
Özellik	SN2 (Birincil)	SN1 (Üçüncül)
Ara ürün	Yok	Karbokatyon
Sterik etki	Engel arttıkça yavaşlar	Engel arttıkça hızlanır
Halojen bağlanır	En küçük gruba	Karbokatyon taşıyan gruba

Aromatik Eterlerin Dokunulmazlığı

Oksijen doğrudan benzen halkasına bağlandığında (örneğin Anisol), aril-oksijen bağı asla kırılmaz

- Oksijenin elektron çiftleri, benzen halkasının π elektron sistemiyle etkileşime girerek aril-O bağına kısmi çift bağ karakteri kazandırır
- Bağ enerjisi 400 kJ/mol'ün üzerine çıkar; halkanın düzlemsel yapısı nükleofilik saldırıyı fiziksel olarak imkansız kılar
- Alkil-oksijen bağı (CH_3-O) kolayca kırılırken aril-oksijen bağı korunur

> Aynı molekülde iki farklı C-O bağına iki farklı sağlamlık tayin edilmiş olması tesadüf eseri bir dağılım mıdır?



Lignin: Direnç Mimarisi

Aromatik eter bağlarının kararlılığı, makroskobik ölçekte de kendini gösterir

Devasa Polimer

Lignin, karmaşık aromatik eter bağlarıyla örülmüş devasa bir polimerdir; ağaçlara sertlik ve dayanıklılık kazandırır

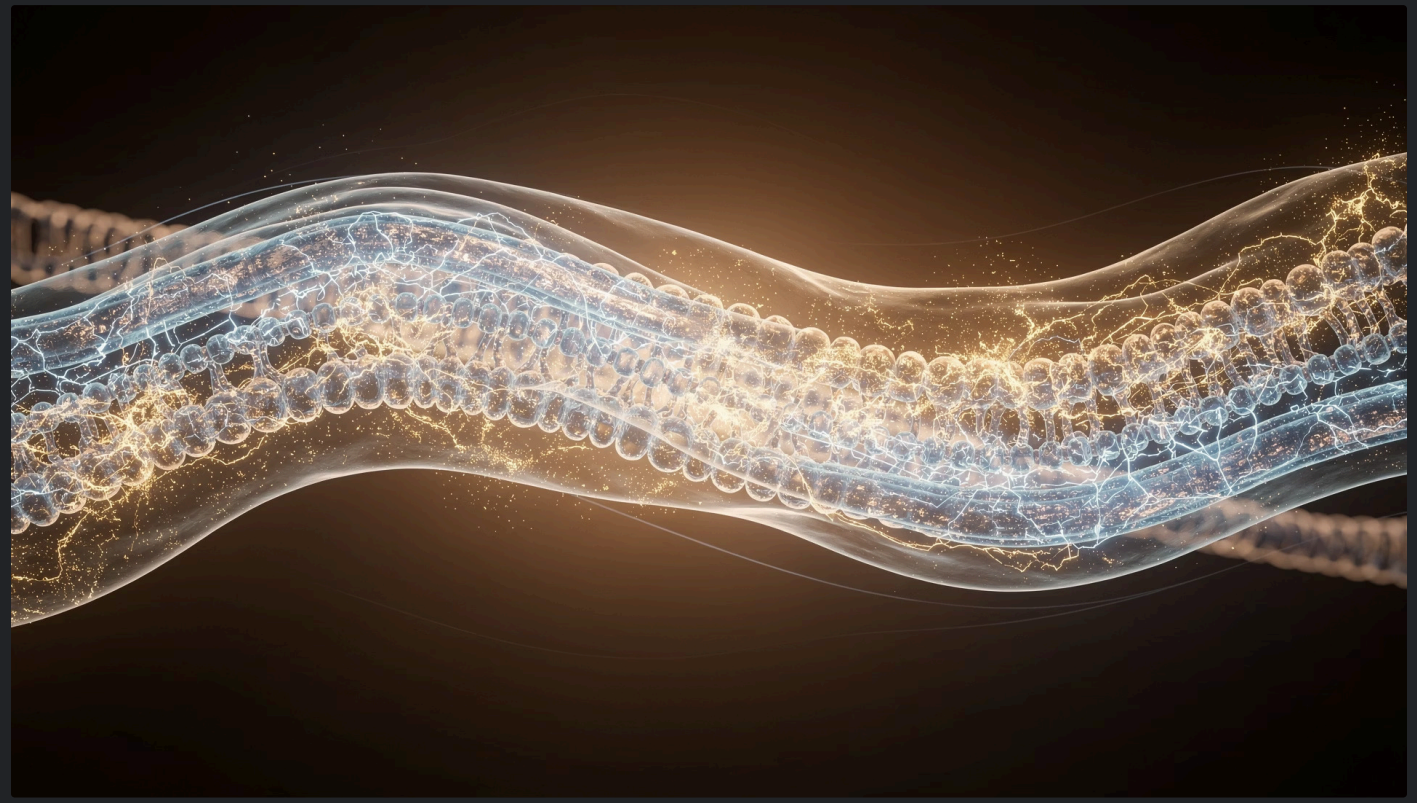
Yüzyıllık Direnç

Bir ağacın yüzyıllarca fırtına, yağmur ve mikrobiyal çürümeye direnmesi, bu bağ enerjilerinin hassas biçimde tayin edilmesine bağlıdır

Rezonansın Gücü

Aril-oksijen rezonansı, bağı koparılmaz kılarak devasa gövdelerin inşasını mümkün kılar

Plazmalojenler: Hücrenin Sigorta Hattı



Kararlılığın yanı sıra, parçalanmaya yatkınlık da bir tasarım unsurudur

> Cansız atomların bu denli stratejik bir savunma hattında konumlandırılması, kendiliğinden oluşabilecek bir düzene mi işaret eder?

→ Kalp kası ve beyin dokusunda bulunan plazmalojenler, özel "vinil eter" yapısıyla oksidatif strese karşı normal eterlerden çok daha hızlı parçalanır

→ Hücre zararlı oksidan maddelerle (ROS) karşılaştığında plazmalojenler parçalanarak hayati önemi olan diğer molekülleri, hücre zarını ve DNA'yı korur

→ Varlığı sürdürmek bazen Lignin'deki gibi dirençle, bazen plazmalojenlerdeki gibi parçalanmayla sağlanır; her iki durumda da gaye aynıdır

Genel Değerlendirme

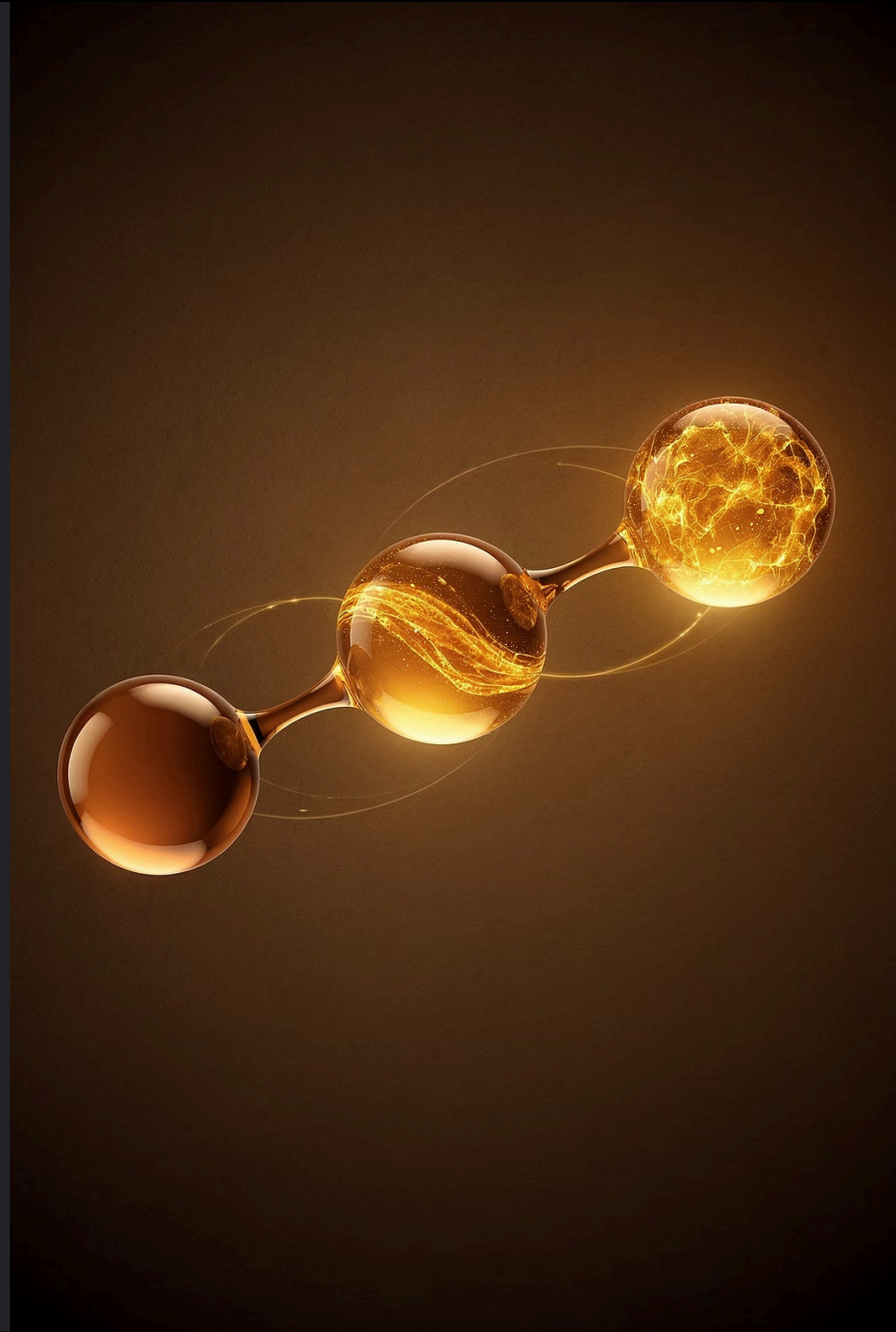
Eterlerin asidik parçalanması, birbiriyle bağlantılı üç ilkenin bir arada okunduğu bir tablodur

Kararlılık

C-O bağ enerjisi ve aril-oksijen rezonansı, yapıların korunmasını sağlar (Lignin)

Seçicilik

Atomik özellikler (HI > HBr > HCl, SN1/SN2 ayrımı) tepkimenin yönünü tayin eder; her elementin fıtratı bu işleyişe uygun biçimde belirlenmiştir

Dönüşüm

Parçalanma bir son değil, eski bağlardan azat edilen atomların yeni görevlere hazırlandığı bir hal değişimidir (alkol + alkil halojenür)